

PRV

PATENT- OCH REGISTRERINGSVERKET
Patentavdelningen



Rec'd PCT/PTO 06 NOV 2001

09/937659

**Intyg
Certificate**

Härmed intygas att bifogade kopior överensstämmer med de handlingar som ursprungligen ingivits till Patent- och registreringsverket i nedannämnda ansökan.

This is to certify that the annexed is a true copy of the documents as originally filed with the Patent- and Registration Office in connection with the following patent application.



(71) Sökande Kvaerner Chemrec AB, Karlstad SE
Applicant (s)

(21) Patentansökningsnummer 9901185-0
Patent application number

(86) Ingivningsdatum 1999-04-01
Date of filing

Stockholm, 2001-10-11

För Patent- och registreringsverket
For the Patent- and Registration Office

Christina Vängborg
Christina Vängborg

Avgift
Fee 170:-

**PATENT- OCH
REGISTRERINGSVERKET
SWEDEN**

Postadress/Adress
Box 5055
S-102 42 STOCKHOLM

Telefon/Phone
+46 8 782 25 00
Vx 08-782 25 00

Telex
17978
PATOREG S

Telefax
+46 8 666 02 86
08-666 02 86

FÖRFARANDE VID UTVINNING AV KEMIKALIER OCH ENERGI UR CELLULOSA AVLUT

TEKNISKT OMRÅDE

- 5 Föreliggande uppfinning avser ett förfarande vid utvinning av kemikalier och energi ur avlut erhållen vid kemisk massaframställning, varvid avluten förgasas understökiometriskt under bildning av dels en fas av fast och/eller smält material, samt dels en fas av brännbart gasformigt material, varefter sagda faser kyles genom direktkontakt med ett kylmedium, samt separera fas av fast och/eller smält material från
- 10 sagda fas av brännbart gasformigt material för att lösas och samlas upp som en produktvätska, i ett produktvätskebad.

TEKNIKENS STÄNDPUNKT

- Konventionellt har, under mycket lång tid, den kommersiellt dominerande processen för
- 15 återvinning av energi och kemikalier ur så kallad svartlut, vilken erhållits vid pappersmassaproduktion enligt sulfatmetoden, varit den så kallade Tomlinson-processen, vilken använder en så kallad sodapanna.

- En modernare process beskrives i det svenska patentet SE-C-448 173, vilken process
- 20 bygger på understökiometrisk förgasning/pyrolys (dvs med underskott av syre) av svartluten i en reaktor. Produkterna är därvid en fas av fast och/eller smält material, huvudsakligen omfattande natriumkarbonat, natriumhydroxid och natriumsulfid, samt en energirik, brännbar gasfas, huvudsakligen omfattande koloxid, koldioxid, metan, vätgas och vätesulfid. Blandningen av fast/smält fas och gasfas kyles och separeras från
- 25 varandra i en till reaktorn ansluten separeringsdel genom direktkontakt med grönlut, varvid den fasta/smälta fasen löses i grönluten. Grönluten föres därefter till konventionell kausticering för produktion av vitlut. Gasfasen utnyttjas som bränsle för generering av ånga och/eller elektrisk kraft.

- 30 WO95/35410 samt WO96/14468 utgör exempel på vidareutveckling av den i SE-C-448 173 beskrivna processen. I dessa två patentansökningar behandlas bl.a. problemställningen avseende att kunna minimera innehållet av vätekarbonat och karbonat i bildad lut, varvid lösningarna innefattar att minimera kontakt mellan vid förgasningen bildad gasfas och bildad lut respektive att återföra svavelväte till reaktorn
- 35 för att förskjuta reaktionsjämvikten däri.

Det har nu visat sig att ytterligare åtgärder kan behövas i vissa fall för att undvika innehåll av vätekarbonat och minimera karbonatinnehållet i bildad grönlut, till följd av absorption av koldioxid från bränngasen i den bildade luten. I WO95/35410 anges till exempel att en liten del grönlut utnyttjas för att väta insidan av separeringsdelen mellan reaktor och produktvätskebad. Denna lilla andel grönlut har visat sig leda till oönskad absorption av koldioxid i grönlut, med produktion av vätekarbonat och förhöjd karbonathalt som följd.

Det har även visat sig att vatten som sprayas in försätter de kondenserade dropparna av smälta i en lösning vatten-smälta, varvid denna heta lösning snabbt karbonatiseras genom bränngasernas innehåll av koldioxid. Detta medför att vatten bör undvikas i de heta övergångszonerna där bränngasernas innehåll av koldioxid kan medföra karbonatisering.

15 REDOGÖRELSE FÖR UPPFINNINGEN

Föreliggande uppfinning har till syfte att minska eller eliminera ovan nämnda problem, varvid det presenteras ett förfarande vid understökiometrisk förgasning av avlut, vilket leder till minskad karbonatisering samt eliminerat vätekarbonatinnehåll i bildad lut och samtidig höjning av bränngasens värmevärde.

20

Förfarandet enligt uppfinningen definieras i patentkrav 1.

Enligt uppfinningen utgöres således ett kylmedium, vilket utnyttjas i reaktorns utflöde av produktgas och produktsmälta eller fast fas, av ett huvudsakligen vattenfritt kylmedium, vilket kylmedium åtminstone delvis förångas eller krackas.

25

Förångatr/krackat kylmedium avdrages därefter tillsammans med fasen av brännbart gasformigt material, varvid kylmediet väljes så att det företrädesvis efter förångningen/krackningen, höjer värmevärdet hos det brännbara gasformiga materialet.

Enligt en aspekt av uppfinningen utgöres kylmediet av en flytande gas, vilken företrädesvis väljes ur gruppen som består av kväve, metan, propan och andra kolväten, vilka är gasformiga vid NTP. Med NTP avses definitionsmässigt 0°C och 1,013 bar. För att gasen skall bli flytande har den, i samband med förfarandet enligt uppfinningen, kylts och/eller tryckförhöjts.

35

Enligt en annan aspekt av uppfinningen utgöres kylmediet av en åtminstone huvudsakligen organisk vätska, vilken företrädesvis väljes ur gruppen som består av terpentin, tallolja, metanol och andra alkoholer, vilka är vätskeformiga vid NTP.

- 5 Enligt ytterligare en aspekt av uppfinningen utvinnes kylmediet i samband med processen för sagda kemiska massaframställning eller i processen för utvinning av kemikalier och energi från avluten. Kylmediet är således företrädesvis fabriksinternt producerad, med utgångspunkt i traditionella råvaror och produkter i en massafabrik. Terpentin, tallolja samt metanol är alla biprodukter från massaframställningen.

10

Vid utnyttjande av förfarandet enligt uppfinningen undvikes att smältadropparna går i lösning varvid koldioxidabsorption förhindras/minimeras, samtidigt som det förångade/krackade kylmediet höjer bränngasens värmevärde.

- 15 Aktuella kylmedier skall väljas efter deras förmåga att sänka temperaturen i separeringssteget, företrädesvis ned till fortsatt överhettning. Resterande kylning ned till mättningsstemperatur sker för bränngaserna i kondensatbadet och smältafraktionen i produktvätskebadet.

- 20 Den keramiskt infodrade övre reaktordelen är ansluten mot ett efterföljande vätskefilmskyld separeringssteg för smälta/bränngas. Även i detta separeringssteg sker en stor del av reaktionerna, varför reaktionsutrymmet utgöres dels av den övre reaktordelen samt den efterföljande separeringssteget.

25 FIGURBESKRIVNING

Uppfinningen kommer i det följande att beskrivas utifrån en utföringsform, med referens till Fig. 1.

- 30 I fig. 1 visas ett tryckkärl 1. Utanpå tryckkärl 1 ligger en isolering 6 och inuti tryckkärl 1 är det anordnat en övre reaktordel 2 som utgöres av en kassett 4 i plåt, med keramisk infodring 3.

En brännare 5 för svartlut är anordnad upptill i reaktordelen 2 i anslutning till ej visade inlopp för svartlut och syrgas och/eller annan syreinhållande gas såsom luft.

- 35 Reaktordelen uppvisar nedtill en öppning 7, vid vilken öppning en separeringsdel 8 är ansluten till reaktordelen. Utanför separeringsdelen 8 är det anordnat ett kylvätskebad 10, fortsättningsvis benämnt kondensatbad. I den visade utföringsformen inrymmer kondensatbadet 10 i samma kärl 1 som såväl reaktordelen 2, separeringsdelen 8 och ett

produktvätskebad 11, fortsättningsvis benämnt grönlutsbad. Grönlutsbadet 11 ligger här under kondensatbadet 10, varvid de åtskiljs av en horisontell mellanvägg 12.

Den huvudsakligen vattenfria kylmediet sprutas 9, via spraylansar eller spraydysor, i
 5 utföringsformen in i separeringsdelen 8 för att kyla det ur reaktorn strömmande flödet av fast och/eller smält fas och brännigas. I Fig. 1 visas endast en spraylans 9, men det skall förstås att ett flertal sådan lansar kan anordnas runt separeringsdelens 8 omkrets. Förångat/krackat kylmedium följer med brännigasen genom ett utlopp 20 ut ur separeringsdelen för att sedan föras till brännare och/eller gas- turbindriven elgenerator i
 10 ett så kallat kombikoncept för energiutvinning.

I utföringsformen kyles/vätes insidan av en övre del hos separeringsdelen 8 med kondensat från kondensatbadet 10, vilket bringas att bilda en vätskefilm på insidan av en vägg 18 hos separeringsdelen 8. Insidan av en nedre del 25 kyles/vätes på motsvarande sätt med en grönlutsfilm från grönlutsbadet 11.

15 Andra utföringsformer kan vara utan spraylansar eller dysor, men med tillförsel av det huvudsakligen vattenfria kylmediet som kylande/vätande vätskefilm i separeringsdelens övre och/eller nedre del. Ännu en variant är att, med eller utan kompletterande spraylansar/dysor med i huvudsak vattenfritt kylmedium, ha det i huvudsak vattenfria
 20 kylmediet som kylande/vätande vätska i separeringsdelens övre del, medan den kylande/vätande vätskan i separeringsdelens nedre del utgöres av grönlut. Naturligtvis kan den i huvudsak vattenfria kylmediet utnyttjas som kylande/vätande vätska både i separeringsdelens övre del, i den nedre delen samt i spraylansar. Vid utföringsformer med separeringsdel i endast en del kan på motsvarande sätt tänkas att införa den i
 25 huvudsak vattenfria vätskan via spraylansar/dysor och/eller som kylande/vätande vätska på separeringsdelens insida, eller att separeringsdelens insida kyles/vätes med vattenhaltig vätska, t.ex. kondensat. Fackmannen kan lätt se hur de olika vätskorna kan fördelas och utnyttjas i samband med olika apparatutformningar.

30 Uppfinningen är ej begränsad av ovan redovisade utföringsformer, utan kan varieras inom ramen för de efterföljande patentkraven. Anordningen kan t.ex. även utnyttjas i samband med understökiometrisk förgasning av andra avlutar än konventionell svartlut, t.ex. sulfitavlutar, blekeriavlutar eller svartlut med kaliumbas. Vidare kan grönlutsbadet ersättas med ett vitlutsbad, då processen utformas för att undvika kausticering och
 35 istället direktproducera en vitlut med hög sulfiditet, t.ex. enligt WO91/08337 eller EP617 747.

PATENTKRAV

1. Förfarande vid utvinning av kemikalier och energi ur avlut erhållen vid kemisk massaframställning, varvid avluten förgasas understökiometriskt under bildning av
5 dels åtminstone en fas av fast och/eller smält material, samt dels åtminstone en fas av brännbart gasformigt material, varefter sagda faser kyles genom direktkontakt med ett kylmedium (9), varefter faser av fast och/eller smält material separeras från sagda faser av brännbart gasformigt material för att lösas och samlas upp som en produktvätska, i ett produktvätskebad (11), k ä n n e t e c k n a t a v att sagda
10 kylmedium (9) utgöres av ett huvudsakligen vattenfritt kylmedium, vilket kylmedium åtminstone delvis förångas eller krackas, varvid förångat/krackat kylmedium avdrages (20) tillsammans med sagda fas av brännbart gasformigt material, samt att kylmedium (9), efter förångningen/krackningen, höjer värmevärdet hos det brännbara gasformiga materialet relativt värmevärdet på de
15 brännbara gasformiga materialet utan tillsats av det huvudsakligen vattenfria kylmediet.
2. Förfarande enligt krav 1 k ä n n e t e c k n a t a v att sagda kylmedium (9) utgöres av en flytande gas, vilken företrädesvis väljes ur gruppen som består av kväve,
20 metan, propan och andra kolväten, vilka är gasformiga vid NTP.
3. Förfarande enligt krav 1 k ä n n e t e c k n a t a v att sagda kylmedium (9) utgöres av en organisk vätska, vilken företrädesvis väljes ur gruppen som består av terpentin, tallolja, metanol och andra alkoholer, vilka är vätskeformiga vid NTP.
25
4. Förfarande enligt något av ovanstående krav, k ä n n e t e c k n a t a v att sagda kylmedium (9) utvinnes i processen för sagda kemiska massaframställning eller i processen för utvinning av kemikalier och energi från avluten.
- 30 5. Förfarande enligt något av ovanstående krav, k ä n n e t e c k n a t a v att kontakt mellan sagda brännbara gasformiga material och sagda produktvätska undviks.
6. Förfarande enligt något av ovanstående krav, k ä n n e t e c k n a t a v att sagda kylmedium (9) sprayas in i den vid förgasningen bildade blandningen av fast
35 och/eller smält material och brännbart gasformigt material, företrädesvis i samband med att dessa två materialfaser separeras (8, 25) från varandra.

7. Förfarande enligt något av ovanstående krav, k ä n n e t e c k n a t a v att kylningen med sagda i huvudsak vattenfria kylmedium (9) utföres som ett första steg i samband med att de vid förgasningen bildade materialfaserna separeras från varandra, varefter ytterligare kylning utföres i ett andra steg med ett andra kylmedium (10), vilket andra kylmedium huvudsakligen utgöres av vatten.
5
8. Förfarande enligt något av ovanstående krav, k ä n n e t e c k n a t a v att separationen i separeringsdelen utgör en del av det totala reaktionsutrymmet, i vilket reaktionsutrymme väsentligen likformig temperatur bibehålles, vilken temperatur motsvarar förgasningstemperaturen.
10
9. Förfarande enligt krav 8, k ä n n e t e c k n a t a v att en inert gas tillföres strax ovanför produktvätskebadets yta, för bildande av en skyddande kudde över produktvätskebadet varigenom karbonatisering av kokande och stänkande grönlut från produktvätskebadet förhindras.
15
10. Förfarande enligt krav 9, k ä n n e t e c k n a t a v att ytterligare kylning utföres medelst sagda produktvätska (11), företrädesvis i form av en vätskefilm på en vägg anordnat omedelbart före det att det fasta/smälta materialet når produktvätskebadet.

SAMMANFATTNING

- Förfarande vid utvinning av kemikalier och energi ur avlut erhållen vid kemisk massaframställning, varvid avluten förgasas understökiometriskt under bildning av dels
- 5 en fas av fast och/eller smält material, samt dels en fas av brännbart gasformigt material, varefter sagda faser kyles genom direktkontakt med kylmedium (9), separeras från sagda fas av brännbart gasformigt material för att lösas och samlas upp som en produktvätska, i ett produktvätskebad (11). Enligt uppfinningen utgöres sagda kylmedium (9) av huvudsakligen vattenfritt kylmedium vilken efter krackning/förångning höjer
- 10 värmevärdet i det avdragna (20) brännbara gasformiga materialet.
- På detta sätt förbättras processen samtidigt som de brännbara gaserna kan utnyttjas mer effektivt i syfte att exempelvis generera energi.

